


Title: Water purification by photocatalysed wet oxidation of organic and inorganic contaminants
Patent Number: DE19646555
Publication date: 1998-04-30
Inventor(s): KRETSCHMER KLAUS DR (DE); OVIEDO ISIDRO DIPL ING (DE)
Applicant(s): DELTA UMWELT TECHNIK GMBH (DE)
Application Number: DE961046555 19961029
Priority Number(s): DE961046555 19961029
IPC Classification: B01J31/22 ; B01J31/04 ; C02F1/72 ; C02F1/32
Requested Patent:  DE19646555

Equivalents:

Abstract

Aqueous phase oxidation of organic or inorganic compounds in presence of UV or visible light is effected using a homogeneous catalyst which contains chelate complex compounds of sub-Group 6-8 elements, with at least one of the ligands being a carboxylic acid or ester. The catalyst is itself claimed, especially being a complex of a sub-Group 7 or 8 element.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 46 555 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 J 31/22
B 01 J 31/04
C 02 F 1/72
C 02 F 1/32

②1 Aktenzeichen: 196 46 555.9
②2 Anmeldetag: 29. 10. 96
④3 Offenlegungstag: 30. 4. 98

DE 196 46 555 A 1

⑦1 Anmelder:
Delta Umwelt-Technik GmbH, 14513 Teltow, DE

⑦2 Erfinder:
Kretschmer, Klaus, Dr., 13055 Berlin, DE; Oviedo,
Isidro, Dipl.-Ing., 10555 Berlin, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 42 43 208 A1
DE 41 37 864 A1
WO 95 34 628 A1

OTT, D.: Chemische bzw. photochemische
Oxidationsverfahren zur Entfernung organischer
Bestandteile aus Abwässern. Wasser-Kalender,
Erich Schmidt Verlag, 1990, 24. Jg., S. 134-145;
PERKOW, Helmut, STEINER, Rudolf, u.a.:

Na₂Oxidation

- Ein Beitrag zum Stand der Technik. In: Chem.-
Ing.-Tech., 52, 1980, Nr. 12, S. 943-951;

Chemical Abstracts:

Vol. 119, 1993, Ref. 285135h;

Vol. 118, 1993, Ref. 260496t;

Vol. 118, 1993, Ref. 241764n;

Vol. 75, 1971, Ref. 146166d;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur Reinigung von organische und/oder anorganische Verbindungen enthaltenden Wässern durch
UV/VIS-katalysierte Na₂Oxidation

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von
organische und/oder anorganische Verbindungen enthal-
tenden Wässern durch UV/VIS-katalysierte Na₂Oxidation.
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaft-
liches Verfahren für die photokatalysierte Na₂Oxidation
von organischen und anorganischen Verbindungen in
Wässern zur Verfügung zu stellen, daß auch bei hohen
Schadstoffbelastungen mit schwer abbaubaren Verbind-
ungen eine hohe Abbaurate aufweist, die Bildung von
Metallschlämmen vermeidet und für einen weiten spek-
tralen Bereich anwendbar ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur UV/VIS-kata-
lysierten Na₂Oxidation gelöst, das in Gegenwart von ho-
mogenen Katalysatoren durchgeführt wird, die aus einer
oder mehreren Komplexverbindungen der Elemente der
6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente
bestehen, wobei mindestens ein Ligand eine Carbonsäu-
re oder deren Ester ist. Es wurde gefunden, daß Komplex-
verbindungen dieser Elemente mit einer oder mehreren,
gleichen oder verschiedenen ein- oder mehrbasischen
aliphatischen Carbonsäuren, bevorzugt aliphatischen
Carbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxyl- und/
oder einer oder mehreren Carboxylgruppen, als Liganden
eine hohe Wirksamkeit für den oxidativen Abbau von or-
ganischen und anorganischen Verbindungen in Wässern
aufweisen.

DE 196 46 555 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von organische und/oder anorganische Verbindungen enthaltenden Wässern durch UV/VIS-katalysierte Naßoxidation.

5 Viele organische Synthesen und industrielle Produktionsabläufe werden in wäßriger Phase durchgeführt, in deren Ergebnis Abwässer entstehen, die mit Ausgangs-, Zwischen-, Neben- und Endprodukten belastet sind. Weitere mit organischen Substanzen belastete Abwässer entstehen bei der Isolierung und Aufarbeitung der Produkte. All diese Abwässer und Schlämme müssen, bevor sie an die Umwelt abgegeben werden, bis zur Umweltverträglichkeit gereinigt werden. Die übliche Reinigungsmethode ist, sofern die Abwässer in den Schmutzwasserkanal eingeleitet werden (Indirekteinleitung), die biologische Reinigung in Kläranlagen. In vielen Fällen enthalten die Abwässer jedoch Substanzen, die in Kläranlagen nicht oder nur sehr langsam abbaubar sind, z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX).

Außerdem können auch Grund- und Sickerwässer gelöste, biologisch schwer oder nicht abbaubare, organische Inhaltsstoffe enthalten, die zu ständig wachsenden Entsorgungsproblemen führen.

15 Typische in Ab- bzw. Grund- und Sickerwässern oder Schlämmen enthaltene Schadstoffe sind polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Mineralölkohlenwasserstoffe, Cyanide, Phenole, Schwermetallverbindungen, Pestizide, polychlorierte Biphenyle u. a.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), adsorbierbare organische Halogene (AOX), polychlorierte Biphenyle (PCB), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und organische Amine stellen besonders schwer abbaubare Schadstoffe dar.

20 Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Abwasserbehandlungsverfahren bekannt, wie: Adsorptionsverfahren, insbesondere an Aktivkohlen und aktivierten Adsorbentien, biologische Reinigung, Fällung/Flockung, Umkehrosmose, Eindampfung/Trocknung. Diese Verfahren gestatten keine vollständige Destrukturierung der Schadstoffe und weisen eine Reihe von Nachteilen auf. So werden z. B. bei den Adsorptionsverfahren die Schadstoffe lediglich auf das Adsorbens verlagert. Folglich ist die Schadstoffproblematik bei der Regenerierung und Entsorgung der Aktivkohle durch Verbrennung oder Deponierung wieder vorhanden. Hinzu kommt bei diesem Verfahren, daß bei der Regenerierung ca. 20%-30% der Aktivkohle verbraucht werden, so daß immer wieder neue Aktivkohle eingesetzt werden muß, was das Verfahren sehr kostenintensiv macht.

Die biologischen Verfahren haben den Nachteil, daß die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe und Pestizide schwer und unvollständig abgebaut werden und außerdem Klärschlamm anfällt, der entsorgt werden muß.

In den letzten Jahren hat deshalb der oxidative Abbau der Schadstoffe durch chemische Naßoxidation zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Die für die Oxidation wesentliche Bildung von Hydroxylradikalen kann durch ionisierende Strahlung, durch Wasserstoffperoxid und/oder Ozon und UV oder durch Wasserstoffperoxid und Ozon erfolgen. Der Einsatz von ionisierender Strahlung hat sich aufgrund der hohen Investitionskosten und geringen Abbauraten in der Praxis nicht durchgesetzt.

35 Die bekannten UV-katalysierten Verfahren weisen für eine Reihe von Anwendungsfällen einen relativ geringen Wirkungsgrad und eine niedrige Abbaurate auf. Bei hohen Metallgehalten kann es durch Ausfällung von Metallhydroxid zu einer starken Trübung des Wassers kommen. Außerdem führen die freigesetzten Metalle zu einer schnellen katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxides, das dann nicht mehr als Oxidationsmittel zur Verfügung steht.

40 Der Einsatz erheblicher Mengen an Wasserstoffperoxid ist dann erforderlich, um bei hohen Betriebskosten einen befriedigenden Schadstoffabbau zu gewährleisten. Wasserstoffperoxid selbst weist ohne Aktivierungshilfsmittel für eine Vielzahl von in Abwässern enthaltenen Schadstoffen, insbesondere organischen Schadstoffen keine oder nur eine geringe oxidierende Wirkung auf.

Um die Wirksamkeit des Wasserstoffperoxides zu erhöhen, wird die Oxidation in Gegenwart von Photokatalysatoren durchgeführt.

45 Bekannt ist der Einsatz von Eisen(II)salzen und Wasserstoffperoxid (Fentons Reagens). Neben Eisen(II)salzen werden auch Eisen(III)salze als Katalysatoren eingesetzt (DE-PS 38 25 523, DE-OS 40 26 831, DE-OS 35 01 528).

Abgesehen von den relativ hohen Kosten des Fenton-Reagens, weist das Verfahren einen weiteren erheblichen Nachteil auf.

50 Durch die Verwendung von Eisen(II)-Ionen fallen infolge der Oxidation zu Eisenoxyhydraten sowie der erforderlichen Neutralisation zusätzlich große Mengen Metalloxid/Metallhydroxidschlämme an. Diese müssen speziell deponiert werden, weil sie mit noch nicht umgesetzten Schadstoffen belastet sind.

Es werden auch Titandioxidfestbett- und Fluidbettphotokatalysatoren beschrieben, die für die Behandlung von gasförmigen und wäßrigen Medien eingesetzt werden. Titandioxidkatalysatoren haben eine hohe photokatalytische Aktivität und sind unter UV-Bestrahlung in wäßriger Lösung stabil.

55 In der Zeitschrift Journal of the American Chemical Soc., 1992, No. 114, 52303-5234, wird ein Verfahren zum Abbau von organischen Schadstoffen in der wäßrigen Phase beschrieben, bei dem als Katalysatoren ebenfalls Titandioxid als Partikeldispersion eingesetzt wird.

Der Einsatz von TiO_2 bedarf erheblicher Energiemengen und ist damit ein sehr kostenintensives Verfahren.

60 Neben Titandioxid werden aber auch Iridium-, Rutenium- und Rhodiumoxide als Katalysatoren eingesetzt.

Beim Abbau von organischen Schadstoffen, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff weitere organische Elemente, wie Schwefel, Phosphor, Halogene oder Stickstoff enthalten, können deren Mineralisierungsprodukte wie Schwefel-, Phosphor-, Halogenwasserstoff- oder Salpetersäure oder ggf. deren Salze aufgrund ihrer korrosiven Wirkung und evtl. Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche zu einer Zerstörung oder Desaktivierung des Katalysators führen.

65 In der DE-OS 43 20 070 werden Photokatalysatoren beschrieben, die dem korrosiven Angriff von Mineralisierungsprodukten widerstehen. Diese Katalysatoren sind durch einen ein- oder vorzugsweise mehrschichtigen Aufbau gekennzeichnet und enthalten als Photokatalysatoren Oxide von Metallen wie z. B. von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Titan, Zirkon, Niob, Tantal, Eisen, Zink, Wismut, Molybdän etc. Nachteilig ist hierbei der erwähnte Anfall großer Mengen

mit Schadstoffen belasteter Metalloxid/Metallhydroxidschlamm, die aufwendig entsorgt werden müssen.

Die bekannten Verfahren des Standes der Technik zur photokatalysierten Naßoxidation haben den Nachteil, daß sie insbesondere bei hohen Schadstoffbelastungen oder schwer abbaubaren Schadstoffen nur einen ungenügenden Abbau gestalten. Außerdem kommt es häufig zur Bildung von Metalloxid/Metallhydroxidschlämmen, die einerseits zu einer starken Trübung des Wassers und damit zu einer Verringerung der UV-Durchlässigkeit führen und andererseits schadstoffbelastet sind und aufwendig entsorgt werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren für die photokatalysierte Naßoxidation von organischen und anorganischen Verbindungen in Wässern zur Verfügung zu stellen, das auch bei hohen Schadstoffbelastungen mit schwer abbaubaren Verbindungen eine hohe Abbaurate aufweist, die Bildung von Metallschlämmen vermeidet und für einen weiten spektralen Bereich anwendbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur photokatalysierten Naßoxidation gelöst, das in Gegenwart von homogenen Katalysatoren durchgeführt wird, die aus einer oder mehreren Komplexverbindungen der Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente bestehen, wobei mindestens ein Ligand der Komplexverbindungen eine Carbonsäure oder deren Ester ist.

Die Oxidation wird in Gegenwart von UV-Licht oder kurzweiligem VIS-Licht bis zu einer Wellenlänge von 550 nm durchgeführt.

Es wurde gefunden, daß Komplexverbindungen der Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe mit einer oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Carbonsäuren oder deren Estern, insbesondere mit ein- und mehrbasischen aliphatischen Carbonsäuren, als Liganden eine hohe Wirksamkeit für den oxidativen Abbau von organischen und anorganischen Verbindungen in Wässern aufweisen.

Diese Komplexverbindungen führen nicht zur Bildung von in Wasser schwer löslichen Metalloxid- bzw. Metallhydroxidschlämmen. Außerdem wird eine Trübung des Wassers und die damit verbundene Herabsetzung der Lichtdurchlässigkeit vermieden.

Die Lichtempfindlichkeit kann für den oxidativen Abbau optimal genutzt werden.

Durch den Einsatz dieser Katalysatoren kann das erfindungsgemäße Verfahren in einem weiten spektralen Bereich, vom UV bis zu einer Wellenlänge von 550 nm durchgeführt werden.

Besonders geeignet sind Komplexverbindungen der Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe mit aliphatischen Mono- und Polycarbonsäuren, die durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein können, oder deren Estern als Liganden.

Bevorzugt werden aufgrund ihrer hohen Wirksamkeit Komplexverbindungen mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe: aliphatische Polycarbonsäuren und aliphatische Hydroxycarbonsäuren, wobei die Hydroxycarbonsäuren eine oder mehrere Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthalten können.

Die Liganden können außerdem an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen substituiert sein durch eine oder mehrere der nachfolgenden Gruppen: Halogen-, Nitro-, Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxy-, Alkoxy-, Aralkoxy-, Phenoxy-, Alkyl-, Aryl-, und Aralkyl-, wobei die Carbonyl-, Carboxy-, Alkyl- und Arylreste gegebenenfalls durch eine oder mehrere der genannten Gruppen substituiert sein können.

Vertreter dieser Liganden sind beispielsweise Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Schleimsäure, Bernsteinsäure, Glykolsäure und Buttersäure und deren Ester.

Diese katalytisch aktiven Komplexverbindungen weisen eine hohe Aktivität sowohl im UV- als auch im kurzwelligen VIS-Bereich auf und gewährleisten den nahezu vollständigen Abbau auch von schwer abbaubaren Schadstoffen, wie polychlorierten Biphenylen (PCB), leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), organischen Aminen, Pestiziden, adsorbierbaren organischen Halogenkohlenwasserstoffen (AOX) sowie sonstigen oxidierbaren Verbindungen (CSB).

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen gegenüber den in Abwässern enthaltenen Metallverbindungen, anorganischen Salzen und Schwefelverbindungen eine hohe Stabilität auf. Die Aktivität der Katalysatoren wird durch diese Stoffe nicht negativ beeinflusst. Auch die als Katalysatorgifte bekannten Schwermetallionen und Schwefelverbindungen inhibieren die erfindungsgemäßen Katalysatoren nicht.

Durch den Einsatz von Gemischtligandkomplexen, die außer den Carbonsäureliganden zusätzlich weitere über Chalkogenkoordinationsstellen gebundene, gleich- oder verschiedenartige aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Liganden enthalten, können die Adsorptionsintensität und damit die Aktivität des Katalysators weiter erhöht werden.

Bevorzugt werden dabei Komplexverbindungen eingesetzt, die einen oder mehrere der nachfolgend genannten zusätzlichen Liganden enthalten: aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Carbonsäuren, Ketocarbonsäuren, Oxysäuren und deren Säureester, Alkohole, Oxyketone, Oxyaldehyde, Oxychinone, Diketone, Enole sowie die analogen schwefel- oder selenhaltigen Verbindungen. Vertreter dieser Liganden sind z. B.: Salicylsäure, Phthalsäure, Brenzkatechin, Sulfosalicylsäure.

Eine besonders hohe katalytische Aktivität weisen die Komplexverbindungen der Elemente der 7. und 8. Nebengruppe oder deren Gemische auf. Besonders geeignet sind Komplexverbindungen des Kobalts, Eisens und des Mangans.

Hohe Abbauraten bei organischen und anorganischen Verbindungen, insbesondere bei schwer abbaubaren Verbindungen werden durch den Einsatz von Komplexverbindungen des Kobalts, Eisens und des Mangans erzielt, die gleich- oder verschiedenartige der nachfolgenden Liganden enthalten: Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Milchsäure. Diese Komplexe können gegebenenfalls zusätzliche Liganden, bevorzugt Brenzkatechin-, Salicylsäure- und/oder Sulfosalicylsäureliganden enthalten.

Bevorzugt sind in diesem Fall auch die Komplexe mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe: aliphatische Polycarbonsäuren und aliphatische Hydroxycarbonsäuren, wobei die Hydroxycarbonsäuren eine oder mehrere Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthalten können.

Vorteilhaft ist der Einsatz der entsprechenden dreiwertigen Metallionenkomplexe. Diese Komplexverbindungen zerfallen in Gegenwart von UV/VIS-Licht unter Bildung von Radikalen und katalytisch aktiven zweiwertigen Metallionen.

Dadurch kann das Oxidationspotential des Wasserstoffperoxides für den Abbau der organischen und anorganischen Verbindungen wesentlich erhöht werden. Zusätzlich wirken die in situ entstehenden zweiwertigen Metallionen katalytisch auf den Gesamtprozeß. Bemerkenswert ist, daß auch bei Einsatz dieser Katalysatoren keine Metalloxid- oder Metallhydroxidschlämme entstehen.

- 5 Die NaBoxidation wird in Gegenwart eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Oxidationsmittel durchgeführt: Wasserstoffperoxid, Luft, Ozon, anorganische und organische Peroxide, wobei Wasserstoffperoxid bevorzugt wird.

Die Konzentration des Oxidationsmittels ist abhängig von den Schadstoffen und deren Konzentration im Wasser. Die benötigte Menge an Wasserstoffperoxid errechnet sich aus dem Gesamt-CSB des Abwassers. Die zudosierte Menge an Wasserstoffperoxid beträgt zwischen 75% und 150% der zur Totaloxidation des CSB benötigten Menge.

- 10 Das Wasserstoffperoxid wird vor Einspeisung in den Reaktor kontinuierlich dem schadstoffhaltigen Abwasser in Abhängigkeit vom Volumenstrom zugegeben. Die Dosierung kann volumengesteuert erfolgen.

Die Oxidation wird bei Normaltemperatur und Normaldruck und einem pH-Wert von 1,5 bis 6, bevorzugt bei pH von 2-4, durchgeführt. Die Oxidation kann aber auch bei höheren oder niederen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden.

- 15 Optimale Abbauraten werden bei 20°C bis 25°C, Normaldruck und in einem pH-Bereich von 3 erzielt.

Am Katalysator werden unter Zusatz von Wasserstoffperoxid oxidierbare Kohlenwasserstoffe wie Aromaten, Phenole, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Cyanide zerstört. Selbst sehr stark verunreinigte Abwässer werden innerhalb von 30 bis 60 Minuten effektiv gereinigt, so daß sie entweder in den Vorfluter eingeleitet oder als Prozeßwasser wieder verwertet werden können.

- 20 Die Behandlung des organisch kontaminierten Wassers kann im Durchlauf- oder Chargenbetrieb erfolgen.

Aufgrund der hohen Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren sind relativ kurze Behandlungszeiten für das belastete Wasser bei relativ niedrigen Katalysatorkonzentrationen möglich, was wiederum das Verfahren sehr effektiv gestaltet. Die Konzentration des Komplekkatalysators im schadstoffhaltigen Abwasser beträgt 2×10^{-4} mol/l bis 1 mol/l, bevorzugt $0,5 \times 10^{-3}$ mol/l bis $1,5 \times 10^{-3}$ mol/l.

- 25 Die Ergebnisse zeigen, daß durch Anwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren alle wesentlichen Kohlenwasserstoffe über die bekannten Zwischenstufen wie Alkohole, Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren innerhalb kurzer Zeit abgebaut werden.

In Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung können der katalytischen NaBoxidation zur Abtrennung von Salzen und Schwebstoffen bekannte Verfahren, wie Fällungs-, Flockungs-, Membrantrenn-, Adsorptions-, Ionenaustausch-, Stripping- und/oder thermische Verfahren vor- und/oder nachgeschaltet werden.

- 30 Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren mit anderen Verfahren zum oxidativen Abbau von Schadstoffen zu kombinieren, um gegebenenfalls den Abbau der Schadstoffe noch weiter zu erhöhen. So kann der UV/VIS-katalysierten NaBoxidation eine heterogen katalysierte NaBoxidation ohne UV- oder VIS-Licht vor- und/oder nachgeschaltet werden.

- 35 Ebenso kann das erfindungsgemäße Verfahren mit einem Verfahren zur biologischen Behandlung des Wassers derart kombiniert werden, daß die biologische Behandlung der erfindungsgemäßen NaBoxidation vor- und/oder nachgeschaltet wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Abbauraten von 75% bis 90% erreicht werden. Das Verfahren gestattet den Abbau auch von schwer abbaubaren organischen und anorganischen Schadstoffen, die auch in hohen Konzentrationen in Wässern und wäßrigen Suspensionen enthalten sein können.

- 40 Bemerkenswert ist außerdem, daß das erfindungsgemäße Verfahren die hohen Abbauraten auch bei stark schwankenden Schadstofffrachten, wie es in der Regel bei Sanierungsvorhaben der Fall ist, gewährleistet.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Schadstoffe zu umweltverträglichen Reaktionsprodukten abgebaut. In den meisten Fällen entstehen in Abhängigkeit von der Art der oxidierten Schadstoffe Kohlendioxid, Wasser, Chloride, Sulfate und andere Salze sowie einige stickstoffhaltige Verbindungen, wie Ammoniak, Stickoxide und Stickstoff. Die Gefahr des Freisetzens von gefährlichen, toxischen oder biologisch nicht abbaubaren Materialien in die Luft, das Wasser oder den Boden besteht nicht.

- 45 Außerdem können organisch gebundene Schwermetalle durch dieses Verfahren so aufbereitet werden, daß die vorhandenen Schwermetallionen in definierte Oxidationsstufen überführt und damit separierbar werden und außerdem komplex gebundene Liganden oxidativ zerstört werden.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Behandlung des Wassers bei hohen Abbauraten, kurzen Behandlungszeiten und relativ geringem Oxidationsmitteleinsatz ohne Anfall von Metalloxid-/Metallhydroxidschlämmen kostengünstig durchgeführt werden kann.

- 50 Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur oxidativen Reinigung von organische und/oder anorganische Verbindungen enthaltendem Abwasser, Prozeß- und Grundwasser sowie zur Aufbereitung von schadstoffbelasteten wäßrigen Extraktionsmitteln aus der Bodenwäsche eingesetzt werden.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert werden, ohne das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Ausführungsvarianten zu beschränken.

- 60 Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

- 65 Trikalium-bis(salicylato) mono(oxalato)-ferrat(III)

0,01 Mol der Kalium-tris(salicylato)ferrat(III)-Verbindung werden in 20 ml dest. Wasser gelöst. Hierzu gibt man unter

Lichtausschluß und intensivem Rühren 20 ml einer Lösung von 0,01 Mol Kaliumhydrogenoxalat und stellt durch tropfenweise Zugabe einer 5%igen Kaliumhydroxid-Lösung einen pH-Wert von 5,2 ein. Anschließend wird die wäßrige Komplexlösung im Scheidetrichter viermal mit je 30 ml Ether und zweimal mit je 20 ml eines Ether-Ethanol-Gemisches (2 : 1) ausgeschüttelt. Die abgetrennte wäßrige Lösung läßt man im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bis zur Trockne verdampfen. Der Rückstand wird gemörst und mit je 20 ml eines Ether-Alkohol-Gemisches (2 : 1) mehrfach gewaschen. Anschließend wird der Katalysator getrocknet.

Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators nach Beispiel 1:

1 l eines phenolhaltigen Abwassers werden unter Zusatz von $1,53 \times 10^{-3}$ mol Trikalium-bis(salicylato)mono(oxalato)ferrat(III), 3 ml Wasserstoffperoxid (30%) und 100 ml 0,1 N Schwefelsäure wurden bei Temperaturen von 20°C der Strahlung einer Quecksilberhochdrucklampe (HBO 500) ausgesetzt. Nach 30 Minuten waren 90% der organischen Verunreinigungen oxidiert. Das behandelte Wasser war nach der Behandlung klar, farb- und geruchlos. Der Phenolgehalt betrug < 200 µg/l.

Beispiel 2

Herstellung des Katalysators

Trikalium-bis(succinato)-mono(brenzcatechinato)-manganat(III)

0,01 Mol Mangan(III)-acetat Dihydrat werden in 60 ml dest. Wasser gelöst. Zusätzlich löst man 0,01 Mol Brenzcatechin und 0,02 Mol Bernsteinsäure sowie 0,03 Mol Ätzkali in 40 ml abs. Alkohol und vereinigt beide Lösungen bei Lichtausschluß unter ständigem Rühren.

Die Lösung läßt man im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bis zur Trockne eindampfen. Der Rückstand wird gemörst und mit je 20 ml eines Ether-Alkohol-Gemisches (2 : 1) mehrfach gewaschen. Anschließend wird der Katalysator getrocknet.

Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators nach Beispiel 2:

Grundwasser aus einem ehemaligen Kokereisandort wird zunächst in einer Phasentrennstufe von der Ölphase getrennt. Danach wird es einer Vorreinigung zugeführt, in der eine Enteisung des Wassers in bekannter Weise erfolgt. Daran anschließend erfolgt eine Feinfiltration. Das vorgereinigte Wasser wird kontinuierlich mit Wasserstoffperoxid und schwefelsaurem Katalysator gem. Beispiel 2 versetzt und anschließend in den UV-Reaktor (10 kW Mitteldruckstrahler) eingeleitet.

Die Dosierung des Wasserstoffperoxides (30%ig) erfolgt volumengesteuert in einer Menge von 2,5 l/m³ Grundwasser. An einer zweiten Dosierstelle wird unter pH-kontrollierten Bedingungen (pH= 3,5) der in verdünnter Schwefelsäure gelöste Katalysator (1,2 mol/m³) zugegeben. Die Oxidation erfolgt bei Normaltemperatur und unter Normaldruck.

Die Schadstoffwerte wurden während der Behandlung aufgezeichnet. Der nachfolgenden Tabelle können die Werte für das unbehandelte und behandelte Wasser, die über eine Vielzahl von Meßergebnissen ermittelt wurden, entnommen werden.

Chemische Parameter (aus der Originalsubstanz)		Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens	
		vor der Behandlung	nach der Behandlung
BTEX	µg/l	181,0	15,2
Benzen	µg/l	22,3	2,1
Toluen	µg/l	34,5	2,5
Ethylbenzen	µg/l	17,7	1,8
Xylole	µg/l	106,5	8,8
PAK	µg/l	144	11

Patentansprüche

- Verfahren zur Reinigung von organische und/oder anorganische Verbindungen enthaltenden Wässern durch UV/VIS-katalysierte Naßoxidation, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation in Gegenwart von homogenen Katalysatoren durchgeführt wird, die aus einer oder mehreren Komplexverbindungen der Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wobei mindestens ein Ligand der Komplexverbindungen eine Carbonsäure oder deren Ester ist, bestehen.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Komplexverbindungen mit einem oder mehreren,

gleichen oder verschiedenen Carbonsäureliganden, ausgewählt aus der Gruppe ein- und mehrbasischer aliphatischer Carbonsäuren und deren Estern, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen mit aliphatischen Mono- und Polycarbonsäuren, die gegebenenfalls eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten oder deren Estern als Carbonsäureliganden eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen mit Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Schleimsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glykolsäure und Buttersäure und deren Estern als Liganden eingesetzt werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Carbonsäureliganden, ausgewählt aus der Gruppe: aliphatische Polycarbonsäuren und aliphatische Hydroxycarbonsäuren, wobei die Hydroxycarbonsäuren eine oder mehrere Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthalten können.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäureliganden an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen substituiert sein können durch eine oder mehrere der nachfolgenden Gruppen: Halogen-, Nitro-, Hydroxy-, Carbonyl-, Carboxy-, Alkoxy-, Aralkoxy-, Phenoxy-, Alkyl-, Aryl-, und Aralkyl-, wobei die Carbonyl-, Carboxy-, Alkyl- und Arylreste gegebenenfalls durch eine oder mehrere der genannten Gruppen substituiert sein können.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexverbindungen zusätzlich zu den Carbonsäureliganden weitere, über Chalkogenkoordinationsstellen gebundene, gleich- oder verschiedenartige aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Liganden enthalten.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich enthaltenen Liganden ausgewählt werden aus der folgenden Gruppe: aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Carbonsäuren, Ketocarbonsäuren, Oxy Säuren und deren Säureester, Alkohole, Oxyketone, Oxyaldehyde, Oxychinone, Diketone, Enole sowie die analogen schwefel- oder selenhaltigen Verbindungen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich enthaltenen Liganden ausgewählt werden aus der folgenden Gruppe: Salicylsäure, Phthalsäure, Brenzkatechin, Sulfosalicylsäure.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen des Kobalts, Rhodiums, Chroms, Mangans, Eisens oder Palladiums oder deren Gemische eingesetzt werden.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen der Elemente der 7. oder 8. Nebengruppe oder deren Gemische eingesetzt werden.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen des Kobalts, Eisens oder Mangans oder deren Gemische eingesetzt werden.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen des Kobalts, Eisens oder Mangans mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe: aliphatische Polycarbonsäuren und aliphatische Hydroxycarbonsäuren, wobei die Hydroxycarbonsäuren eine oder mehrere Hydroxyl- und Carboxylgruppen enthalten können, oder deren Gemische eingesetzt werden.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Komplexverbindungen mit dreiwertigen Metallionen eingesetzt werden.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation in Gegenwart eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Oxidationsmittel durchgeführt wird: Wasserstoffperoxid, Luft, Ozon, anorganische und organische Peroxide.

16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation in Gegenwart von Wasserstoffperoxid durchgeführt wird.

17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei einem pH-Wert von 1,5 bis 6, vorzugsweise bei einem pH-Wert von 2-4 durchgeführt wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation in Gegenwart von Licht mit einer Wellenlänge im UV-Bereich bis zu einer Wellenlänge von 550 nm im VIS-Bereich durchgeführt wird.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der UV/VIS-katalysierten Naßoxidation eine heterogen katalysierte Naßoxidation ohne UV- oder VIS-Licht vor- und/oder nachgeschaltet wird.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidation eine biologische Behandlung vor- und/oder nachgeschaltet wird.

21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytischen Naßoxidation Fällungs-, Flockungs-, Membrantrenn-, Adsorptions-, Ionenaustausch-, Stripping- und/oder thermische Verfahren vor- und/oder nachgeschaltet werden.

22. Verwendung der katalytischen Naßoxidation nach den Ansprüchen 1 bis 21 zur oxidativen Reinigung von organischen und/oder anorganischen Verbindungen enthaltendem Abwasser, Prozeß- und Grundwasser sowie zur Aufbereitung von schadstoffbelasteten wäßrigen Extraktionsmitteln aus der Bodenwäsche.

23. Katalysator für die Oxidation von in Wässern enthaltenen organischen und/oder anorganischen Verbindungen in Gegenwart von UV/VIS-Licht, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer oder mehreren Komplexverbindungen der Elemente der 6. bis 8. Nebengruppe, bevorzugt der 7. und 8. Nebengruppe, des Periodensystems der Elemente besteht, wobei mindestens ein Ligand der Komplexverbindungen eine Carbonsäure oder deren Ester ist.

24. Katalysator nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Komplexverbindungen mit einem oder mehreren, gleichen oder verschiedenen Carbonsäureliganden, ausgewählt aus der Gruppe ein- und mehrbasischer aliphatischer Carbonsäuren und deren Estern, besteht.

25. Katalysator nach den Ansprüchen 23 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Komplexverbindungen mit aliphatischen Mono- und Polycarbonsäuren, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sind, oder deren Estern als Carbonsäureliganden besteht, bevorzugt Carbonsäuren mit mehreren Carboxylgruppen und/oder einer oder mehreren Hydroxylgruppen.

DE 196 46 555 A 1

26. Katalysator nach den Ansprüchen 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Komplexverbindungen, die zusätzlich zu den Carbonsäureliganden weitere über Chalkogenkoordinationsstellen gebundene, gleich- oder verschiedenartige aromatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Liganden enthalten, besteht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65